



硫化物型全固体電池における正極劣化機構解明

山本 健太郎

奈良女子大学研究院工学系

キーワード：硫化物型全固体リチウム電池，正極／電解質界面，軟 X 線吸収分光法

1. 背景と研究目的

電気自動車の本格的な普及に向けて、蓄電池のエネルギー密度、パワー密度、高低温特性、安全性、寿命の大幅な向上が求められている。中でも安全性は蓄電池の高エネルギー密度化、大型化に伴い、その問題が顕著となる。蓄電池の安全性を抜本的に改善する方策として、硫化物型全固体電池の開発が進められている。現在開発されている最も高性能な蓄電池であるリチウムイオン二次電池は電解質に可燃性の有機溶媒を用いた液体電解質を用いている。一方、硫化物型全固体電池は電解質に不燃性の硫化物固体電解質を用いているため、高い安全性が期待される。硫化物型全固体電池を実用化する上で課題となるのが、充放電時の硫化物固体電解質の劣化による正極／硫化物固体電解質界面の抵抗増加である¹。この界面抵抗増加を抑制するためには、硫化物固体電解質の劣化機構を明らかにする必要があるが、合剤電極中において充放電サイクルにより構造が乱れた硫化物固体電解質の構造変化を捉えることが困難である。本課題では充放電サイクル時の正極合剤電極中の硫化物固体電解質の構造変化を捉えるために X 線吸収分光法を用いる。X 線吸収分光法は測定対象の形状を選ばないため、充放電サイクルにより構造が乱れた硫化物固体電解質の解析も可能である。そこで種々の条件で充放電サイクルを行った $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 硫化物固体電解質の合剤正極に対して、電子収量法と蛍光収量法の X 線吸収分光測定を行うことで充放電サイクル時の硫化物固体電解質の深さ方向の構造変化を捉え、反応機構を明らかにすることを目的とする。

2. 実験内容

LiNbO_3 コートした $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ と混合することで合剤正極を作製した。合剤正極を作用極、化学的に Li を挿入した $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と Poly Vinylidene Fluoride を混合し Ni メッシュに塗布したものを参照極、Li-In を対極とした三極式的全固体セルを作製した。定電流充電で 4.2 V, 4.8 V (vs. Li^+/Li) まで充電したのち、それぞれの電位で 12 h 保持を行った。その後、三極式的全固体セルから合剤正極を取り出し、グローブボックス中でトランスファーベッセルに充填し、大気非暴露状態のまま軟 X 線吸収分光測定を行った。測定はいちシンクロトロン光センターの BL6N1 にて S, P K-edge について部分蛍光収量法により行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に 4.2 V, 4.8 V の電位保持前後における $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 合剤正極に対して部分蛍光収量法で測定した S, P K-edge の X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)を示す。S K-edge XANES においては、初期状態においては硫化物固体電解質 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 由来のメインピークが 2471, 2472, 2476 eV に観測された。4.2 V 12 h 保持後では、2471 eV, 2472 eV のピーク強度は増加し、2476 eV のピーク強度は減少した。4.8 V 12 h 保持後では 4.2 V 12 h 保持後に比べて、さらに 2471 eV, 2472 eV のピーク強度は増加し、2476 eV のピーク強度は減少した。P K-edge XANES においては、初期状態においては硫化物固体電解質 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 由来のメインピークが 2148 eV に観測された。4.2 V 12 h 保持後では、2148 eV のピーク強度は減少し、4.8 V 12 h 保持後ではさらに 2148 eV のピーク強度は減少した。硫化物固体電解質は 2.5 V (vs. Li^+/Li) 付近で酸化分解を起こすため²、4.2 V, 4.8 V 12 h 保持後の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

合剤正極の S, P K-edge XANES で観測されたピーク強度の変化は $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の酸化分解によるものであると考えられる。本課題で使用した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ には LiNbO_3 がコーティングされているにも関わらず、4.2 V, 4.8 V の電位下において $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の酸化分解が見られた。これは高電位下において、 LiNbO_3 によって $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正極と $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 固体電解質の間の Li の化学ポテンシャル差が $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ の酸化分解が起こらないほど十分に補間されていない³、あるいは LiNbO_3 から脱離した酸素により $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ が酸化されている⁴ 可能性が考えられる。今後、他の分析手法も合わせることでこれらの要因を切り分けて硫化物固体電解質の劣化機構を明らかにする必要がある。

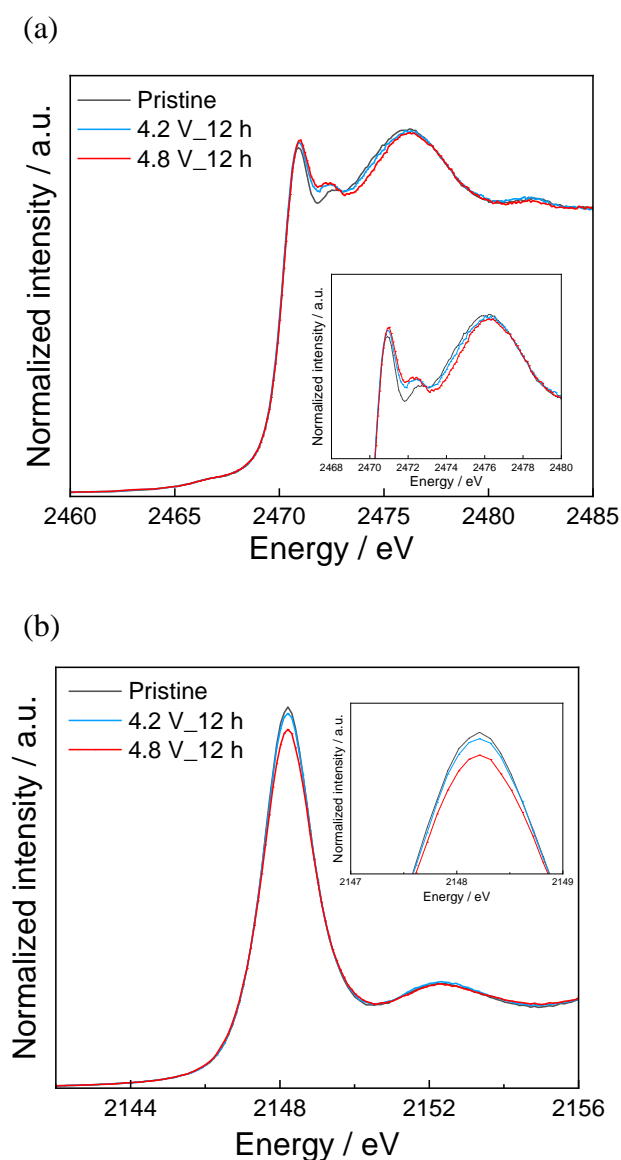


Fig. 1. 初期状態, 4.2 V, 4.8 V 12 保持後の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 合剤電極に対して、部分蛍光収量で測定した(a)S K-edge, (b)P K-edge XANES

4. 参考文献

1. A. Banerjee, X. Wang, Y. S. Meng, *et al.*, *Chem. Rev.* 2020, 120, 6878–6933.
2. W. D. Richards, G. Ceder *et al.*, *Chem. Mater.* 2016, 28, 266–273.
3. T. Nakamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 22, 19968–19976.
4. Y. Morino, S. Kanada, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 2, 2979–2984.